

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.07.2004

REC'D 16 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 1日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-205351
[ST. 10/C]: [JP2003-205351]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

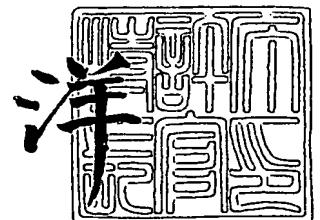
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 14508

【提出日】 平成15年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【国際特許分類】 C08G 18/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町 1 番地 株式会社ブリヂストン 横浜工場内

【氏名】 藤田 泰久

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリウレタンモールドフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて成形するポリウレタンモールドフォームの製造方法であって、ポリウレタンフォーム材料として、フリー発泡させて得られるフォーム内に形成されるセルのアスペクト比が1～2.5であるポリウレタンフォーム材料を用いることを特徴とするポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項2】 上記ポリウレタンフォーム材料が、ポリオール成分、イソシアネート成分及びシリコーン系整泡剤を配合してなることを特徴とする請求項1記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項3】 上記シリコーン系整泡剤の配合量が、ポリオール100質量部に対して10質量部以下であることを特徴とする請求項2記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項4】 上記ポリオール成分が、ショ糖ベースポリオールを40～100質量%、芳香族アミン系ポリオールを0～40質量%及び脂肪族アミン系ポリオールを0～60質量%で含有するものであることを特徴とする請求項2又は3記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項5】 上記ポリウレタンが、硬質ポリウレタンであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項6】 上記ポリウレタンモールドフォームが、エネルギー吸収材用であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項7】 上記ポリウレタンモールドフォームが、シート状フォームであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項8】 上記シート状フォームの厚さが40mm以下であることを特徴とする請求項7記載のポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリウレタンモールドフォーム、特に、有効圧縮率などの圧縮時のエネルギー性能に優れたポリウレタンモールドフォームに関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリウレタンモールドフォーム中のセルは、成形時に発生する気泡の浮力や発泡成長によって、成形時の重力方向に沿って長い縦長の形状に形成される。このようなポリウレタンモールドフォームの圧縮に対する有効圧縮率は、セルの長径方向の方がセルの短径方向より高いため、特に、エネルギー吸収材用などに用いるものでは、使用時に加重がかかる方向をセルの長径方向（成形時の重力方向）に合わせて形成されるのが一般的である。

【0003】

しかしながら、このようなポリウレタンモールドフォームは、セルの長径方向の圧縮に対する有効圧縮率は高いが、短径方向の圧縮に対する有効圧縮率は、長径方向に比べ極端に低くなってしまい、ポリウレタンモールドフォームが複数の方向から圧縮される場合には、十分なエネルギー性能を与えられないという問題がある。

【0004】

また、エネルギー吸収材用途などで用いられるポリウレタンモールドフォームの中で、シート状フォームなど厚さに対して長さや幅が大きい薄長物と呼ばれるものは、通常、加重方向が厚さ方向になるようにして使用されるが、このようなフォームを成形する場合、成形材料の発泡成長方向が、フォームの長さ方向や幅方向となるため、この発泡成長の影響を大きく受けて、気泡が長さ方向や幅方向に広がってしまい、フォーム中に形成されたセルが横長の形状となってしまう。そのため、フォーム使用時の加重方向がセルの短径方向となってしまう、十分なエネルギー性能を得ることができないという問題があった。

【0005】

なお、この発明に関する先行技術文献情報としては以下のものがある。

【0006】

【特許文献1】

特開平5-331364号公報

【特許文献2】

特開平9-169036号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、有効圧縮率などの圧縮時のエネルギー性能に優れたポリウレタンモールドフォームを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、フリー発泡させて得られるフォーム内に形成されるセルのアスペクト比が1～2.5であるポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入して、発泡させると、この発泡時に発生する気泡が、重力や発泡成長の影響を受けにくく、異方性の小さい気泡となり、その結果、得られるポリウレタンモールドフォームのセルの長径と短径との比が小さくより球形に近い形状となるため、短径方向の圧縮に対する有効圧縮率が改善され、ポリウレタンモールドフォームが、複数の圧縮方向に対してもほぼ同等の有効圧縮率を示すエネルギー特性に優れたものとなること、特に、シート状フォームなどの厚さに対して長さや幅が大きい薄長物と呼ばれるポリウレタンモールドフォームの場合、気泡の長さ方向や幅方向への成長が抑制され、異方性の小さい気泡となり、その結果、得られるポリウレタンモールドフォームのセルの長径と短径との比が小さくより球形に近い形状となるため、短径方向の圧縮に対する有効圧縮率が改善され、ポリウレタンモールドフォームが、厚さ方向に対しても高い有効圧縮率を示すエネルギー性能に優れたものとなることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】

即ち、本発明は、ポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて成形するポリウレタンモールドフォームの製造方法であって、ポリウレタンフォーム材料として、フリー発泡させて得られるフォーム内に形成されるセルのアスペクト比が1～2.5であるポリウレタンフォーム材料を用いることを特徴とするポリウレタンモールドフォームの製造方法を提供する。

【0010】

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のポリウレタンモールドフォームの製造方法は、ポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて成形することによりポリウレタンモールドフォームを製造するものであり、上記ポリウレタンフォーム材料として、フリー発泡させて得られるフォーム内に形成されるセルのアスペクト比が1～2.5であるポリウレタンフォーム材料を用いるものである。

【0011】

このようなポリウレタンフォーム材料を用い、これをモールドに形成されたキャビティ内に注入して、発泡させて成形することにより、有効圧縮率などの圧縮時のエネルギー性能に優れたポリウレタンモールドフォームを得ることができ、特に硬質ポリウレタンモールドフォーム、とりわけエネルギー吸収材用の硬質ポリウレタンモールドフォームの製造方法として好適である。

【0012】

本発明においてフリー発泡とは、重力に対向する方向のみが開放されている容器、例えば、上面が開口した立方体の容器（側面及び底面の5面からなる）にポリウレタンフォーム材料を注入して発泡させるものであり、本発明においては、ポリウレタンフォーム材料として、このようなフリー発泡より得られるフォーム内のセルのアスペクト比、即ち、長径に対する短径の比が1～2.5、好ましくは1～2となるポリウレタンフォーム材料を用いる。

【0013】

このようなポリウレタンフォーム材料としては、フリー発泡により硬化したと

きに形成されるセルのアスペクト比が上記範囲になるものであれば特に限定されないが、例えば以下に示すような、ポリオール成分、整泡剤、触媒、水及びイソシアネート成分を含有するものが挙げられる。

【0014】

ポリウレタンフォーム材料中のポリオール成分としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオールなどが挙げられるが、特に、ショ糖ベースポリオールを40～100質量%、好ましくは50～90質量%、芳香族アミン系ポリオールを0～40質量%、好ましくは0～20質量%、特に好ましくは0～10質量%、脂肪族アミン系ポリオールを0～60質量%、好ましくは10～50質量%、特に好ましくは20～40質量%含有するポリエーテルポリオール混合物を用いることが好ましい。ショ糖ベースポリオールが40質量%未満では、得られるポリウレタンフォームの骨格が弱くなり、寸法安定性が低下するばかりでなくアスペクト比も高くなる傾向にある。芳香族アミン系ポリオールが40質量%を超える場合は、活性が高くなりすぎてアスペクト比が大きくなるばかりでなく、膨れ等が発生して成形性（寸法安定性）が低下するおそれがある。また、脂肪族アミン系ポリオールが60質量%を超える場合は、活性が高くなりすぎてアスペクト比が大きくなるばかりでなく、膨れ等が発生して成形性（寸法安定性）が低下するおそれがある。

【0015】

上記ショ糖ベースポリオールとしてはシュークロースベースポリオール、芳香族アミン系ポリオールとしてはTDA（トリレンジアミン）系ポリオール、脂肪族アミン系ポリオールとしてはモノエタノールアミン系ポリオール等が挙げられる。

【0016】

また、整泡剤としては、例えば、シリコーン系整泡剤を使用することが好ましい。このような整泡剤としては、L5340（日本ユニカー社製）、SZ1605（日本ユニカー社製）、BY10-540（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製）などが挙げられるが、特に、表面張力が22mN/m以上、好ましくは25mN/m以上のものを用いることが好ましい。

【0017】

なお、整泡剤の配合量は、特に制限されるものではないが、ポリオール100質量部に対して10質量部以下、特に2質量部以下とすることが好ましい。なお、整泡剤の配合量の下限は、特に限定されるものではないが、ポリオール100質量部に対して0.01質量部以上であることが好ましい。

【0018】

触媒は、ポリウレタンフォーム用として常用のものが使用可能であり、特に限定されないが、例えば、触媒としてはトリエチレンジアミン、ジエタノールアミン等のアミン触媒を使用することができる。このような触媒としては、TEDA-L33、TOYOCAT-ET、TOYOCAT-TRC（いずれも東ソー社製）などの市販品を使用し得る。これらの配合量も特に限定されないが、上記ポリオール100質量部に対して0.1～5質量部とすることが好ましい。

【0019】

また、水の配合量は常用量とすることができ、上記ポリオール100質量部に対して0.1～10質量部とすることが好ましい。

【0020】

一方、ポリウレタンフォーム材料中のイソシアネート成分としては、ポリウレタン原料として用いられる常用のイソシアネートを用いることができ、特に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)又はこの両方を用いることができるが、特に、MDIを用いることが好ましい。MDIとしては、純(ピュア)MDI(4,4'-MDI)、粗(クルード)MDIのいずれをも好適に用いることができる。このようなMDIとしては、市販品を使用し得、例えば、スミジュール44V20(住友バイエルウレタン製 クルードMDI)等を用いることができる。

【0021】

また、ポリウレタンフォーム材料中のイソシアネートの配合量は、ポリウレタンフォーム材料中のイソシアネートインデックスが100～200、特に110～150となる量とすることが好ましい。

【0022】

なお、本発明のポリウレタンフォーム材料には、必要に応じて、更に、顔料、フィラー等の各種充填材、難燃剤、老化防止剤、酸化防止剤等を配合することが可能である。

【0023】

本発明において、上述したようなポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて成形する方法、即ち、モールド成形の方法については、特に限定されず、常法を適用しうるが、発泡成形時のライズタイムが10～180秒であることが好ましい。発泡成形時のライズタイムがこのような範囲のものであれば、発泡時に発生する気泡が、重力や発泡成長の影響を受けにくく、特に異方性（即ち、長径と短径との比）の小さい気泡となるため好ましい。

【0024】

本発明のポリウレタンモールドフォームの製造方法は、特に限定されるものではないが、厚さに対して長さや幅が大きい部分を有するポリウレタンモールドフォーム、特に、シート状のポリウレタンモールドフォームの製造方法として好適である。本発明のポリウレタンモールドフォームの製造方法では、発泡形成時に発生する気泡の長さ方向や幅方向への成長が抑制されるため、生成する気泡は異方性（長径と短径との比）が小さいものとなり、その結果、得られるポリウレタンモールドフォームのセルの異方性が小さくより球形に近い形状となるため、厚さ方向に対しても高い有効圧縮率を示すエネルギー性能に優れたものとする事ができ好適である。

【0025】

この場合、シート状のポリウレタンモールドフォームの厚さは特に限定されないが、従来、厚さが40mm以下のものにおいて、セルの異方性が大きくなる傾向があり、この厚さの範囲のものに対して特に厚さ方向のエネルギー性能改善の効果が大きいため好ましい。

【0026】

なお、厚さに対して長さや幅が大きい部分を有するポリウレタンモールドフォームとしては、上記シート状のポリウレタンモールドフォームだけでなく、場所

によって厚さが異なるものや、部分的に厚さ方向に凹凸があるものなどであってもよく、フォームの発泡成形時にその発泡がフォームの長さ方向や幅方向に成長するような形状のもの、例えば、シート状や短冊状のもの、特に、フォームの発泡形成時の重力方向を厚さ方向としたときの厚さ方向の投影面積をC、厚さをhとしたとき、 $C/h^2 \geq 2$ を満たすような形状のものの製造方法として好適である。

【0027】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0028】

【実施例1～5】

ポリオール（PPG）、難燃剤、整泡剤、触媒、水、フィラー及びクルードMDI（C-MDI）を、表1に示す量で配合したポリウレタンフォーム材料を、モールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて長さ250mm、幅30mm、厚さ10mmのシート状に厚さ方向を重力方向として成形してポリウレタンモールドフォームを得、シートの厚さ方向の有効圧縮率を測定した。

【0029】

また、各々のポリウレタンフォーム材料をフリー発泡させて得られたフォーム中のセルのアスペクト比、及び得られたポリウレタンモールドフォームの有効圧縮率を表1に併記する。なお、有効圧縮率の評価方法、フリー発泡の方法及びアスペクト比は以下のとおりである。

【0030】

有効圧縮率

ポリウレタンフォームを圧縮し、ポリウレタンフォームの圧縮率が20%のときに受ける応力の1.5倍の応力を受けたときの圧縮率。

フリー発泡

上面が開口した立方体容器（一辺の長さ25cm）にポリウレタンフォーム材料を注入して温度 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ で発泡させる。

アスペクト比

フリー発泡で得られたポリウレタンフォームのセルの、発泡時の水平方向の a に対する重力方向の径 b の比 (b/a)

【0031】

【表1】

配合量[質量部]	実施例 1	比較例 1	比較例 2
PPG	100	100	100
難燃剤	10	10	10
整泡剤-1	0	1	0
整泡剤-2	1	0	0
整泡剤-3	0	0	1
触媒-1	1	1	1
触媒-2	0.1	0.1	0.1
触媒-3	0.5	0.5	0.5
水	2	2	2
フィラー	30	30	30
C-MDI	下記イソシアネートインデックスに相当する量		
イソシアネートインデックス	110	110	110
フリー発泡時のセルのアスペクト比	2	6	4
有効圧縮率[%]	55	40	50

【0032】

PPG: OHV420 粘度 $8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ $f=4.1$ $MW=550$
 シュークローズベースポリオール40%、TDA系ポリオール30%、モノエタノールアミン系ポリオール30%含有

難燃剤: TMCP (大八化学社製)

整泡剤-1: L5340 (日本ユニカー社製) 表面張力 21.1 mN/m (25°C)

整泡剤-2: SZ1605 (日本ユニカー社製) 表面張力 26.3 mN/m (25°C)

整泡剤-3: BY10-540 (東レ・ダウコーニング・シリコン社製) 表面張力 23.9 mN/m (25°C)

触媒-1: TEDA-L33 (東ソー社製)

触媒-2：TOYOCAT-ET（東ソー社製）

触媒-3：TOYOCAT-TRC（東ソー社製）

フィラー：ホワイトンSB-赤（白石カルシウム社製）

C-MDI：スミジュール44V20（住化バイエルウレタン社製）

【0033】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、有効圧縮率などの圧縮時のエネルギー性能に優れたポリウレタンモールドフォームを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 ポリウレタンフォーム材料をモールドに形成されたキャビティ内に注入し、これを発泡させて成形するポリウレタンモールドフォームの製造方法であって、ポリウレタンフォーム材料として、フリー発泡させて得られるフォーム内に形成されるセルのアスペクト比が1～2.5であるポリウレタンフォーム材料を用いることを特徴とするポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【効果】 本発明によれば、有効圧縮率などの圧縮時のエネルギー性能に優れたポリウレタンモールドフォームを提供することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 5 3 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名 株式会社ブリヂストン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.